



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 JUIN 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • W / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 07 JUL 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 07 JUL 2003 Vos références pour ce dossier (facultatif) AM 1964 - PGR/db		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE • ATOFINA Département Propriété Industrielle 4-8, cours Michelet - La Défense 10 F-92091 PARIS LA DEFENSE • A l'attention de Monsieur Pierre GRANET	
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE LUTTE CONTRE LA CORROSION PAR LES ACIDES NAPHTHÉNIQUES DANS LES RAFFINERIES			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		3 19 63 27 90	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92 800 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 80 80 N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES 7 JUIL 2003 Réservé à l'INPI
DATE 75 INPI PARIS
LIEU 0308250
N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)			
Nom		GRANET	
Prénom		Pierre	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633	
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet - La Défense 10	
	Code postal et ville	[9 2 10 19 11] PARIS LA DEFENSE CEDEX	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 89 68	
N° de télécopie (facultatif)		01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)		pierre.granet@atofina.com	
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [] [] [] [] []	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Pierre GRANET Mandataire Européen 4 juillet 2003		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. ROCHET	

PROCEDE DE LUTTE CONTRE LA CORROSION PAR LES ACIDES NAPHTHENIQUES DANS LES RAFFINERIES

La présente invention concerne le domaine du traitement des pétroles bruts acides
5 dans les raffineries. Elle a plus spécialement pour objet un procédé de lutte contre la corrosion
des unités de raffinage qui traitent des bruts acides, comprenant la mise en œuvre de
composés soufrés spécifiques.

Les raffineries de pétrole peuvent être confrontées à un problème grave de corrosion
lorsque qu'elles sont amenées à traiter certains bruts dits acides. Ces bruts acides contiennent
10 pour l'essentiel des acides naphthéniques qui sont à l'origine de ce phénomène de corrosion
très particulier, puisqu'il se produit dans un milieu liquide non-conducteur de courant
électrique. Ces acides naphthéniques correspondent à des hydrocarbures cycliques saturés
porteurs d'un ou plusieurs groupes carboxyliques. L'acidité d'un brut pétrolier est décrite par
une mesure normalisée selon la norme ASTM D. 664-01. Elle est exprimée en mg de potasse
15 nécessaire pour neutraliser 1 g de pétrole et est appelée TAN (Total Acid Number). Il est
connu dans ce domaine technique qu'un pétrole brut ayant un TAN supérieur à 0,2 est qualifié
d'acide, et peut conduire à des dommages dans les unités d'une raffinerie.

Cette réaction de corrosion dépend fortement des conditions locales telles que, par
exemple, la température et la nature métallique de la paroi dans l'unité concernée, la vitesse
20 spatiale de l'hydrocarbure, et la présence d'une interface gaz-liquide. Ainsi, même après
d'importants travaux sur le sujet, les raffineurs rencontrent de grandes difficultés pour prévoir
l'importance des réactions de corrosion et leur localisation.

L'une des solutions industrielles à ce problème de corrosion consiste à utiliser des
équipements en aciers inoxydables, soit des alliages de fer avec notamment du chrome et du
25 molybdène. Cependant, cette solution reste peu employée en raison de du coût
d'investissement élevé. Ce choix, de plus, doit de préférence s'envisager lors de la conception
de la raffinerie car les aciers inoxydables présentent des propriétés mécaniques inférieures à
celles des aciers au carbone qui sont normalement utilisés et nécessitent une infrastructure
adaptée.

30 L'existence de ces difficultés techniques pour traiter les bruts acides a ainsi pour
conséquence que ces bruts sont en général vendus aux raffineurs à un niveau de prix inférieur
à celui des bruts standards.

Une autre solution au problème du traitement d'un pétrole brut acide, utilisée par les raffineurs dans la pratique, consiste à le diluer par un autre brut pétrolier non acide, de façon à obtenir une acidité moyenne faible, par exemple inférieure au seuil de 0,2 de TAN. Dans ce cas, la concentration en acide naphthénique devient suffisamment faible pour générer des vitesses de corrosion acceptables. Cette solution reste cependant d'une portée limitée. En effet certains bruts acides présentent des TAN supérieurs à 2, ce qui plafonne leur utilisation à au plus 10% du volume total de bruts entrant dans la raffinerie. D'autre part, certains de ces mélanges de bruts avec brut acide conduisent parfois à l'effet inverse recherché, c'est-à-dire à une accélération des réactions de corrosion par les acides naphthéniques.

Une autre approche pour lutter contre ce problème de corrosion est l'introduction dans le pétrole brut acide à traiter d'additifs chimiques inhibant ou prévenant l'attaque de la paroi métallique de l'unité concernée. Cette voie est souvent très économique par comparaison à celle consistant à utiliser les aciers ou alliages spéciaux indiquée précédemment.

Des travaux de laboratoire, comme celui de Turnbull (Corrosion-November 1998 dans Corrosion, volume 54, N°11, page 922) ont envisagé d'ajouter des petites quantités (de l'ordre de 0,1 %) d'hydrogène sulfuré dans le pétrole brut, pour réduire la corrosion par les acides naphthéniques. Cette solution n'est, cependant, pas applicable en raffinerie car l'hydrogène sulfuré, gazeux à température ambiante, est très toxique ce qui rend les conséquences d'une fuite extrêmement graves et en limite l'emploi. De plus, à plus haute température, l'hydrogène sulfuré devient lui-même très corrosif et conduira, dans d'autres parties de la raffinerie, à une aggravation de la corrosion généralisée.

Le brevet US 5182013 décrit pour résoudre ce même problème de corrosion l'utilisation d'autres composés soufrés, à savoir des polysulfures de radicaux alkyle de 6 à 30 atomes de carbone.

Plus récemment, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion à base de soufre et de phosphore a été également décrite.

Ainsi, le brevet EP 742277 décrit l'action inhibitrice d'une combinaison d'un phosphate de trialkyle et d'un polysulfure organique. Le brevet US 5552085 recommande l'emploi de composés thiophosphorés comme des organo thiophosphates ou thiophosphites. Le brevet AU 693975 divulgue comme inhibiteur un mélange de phosphate de trialkyle et d'esters phosphoriques de phénol sulfurisé neutralisé à la chaux.

Toutefois les organophosphorés sont d'une manipulation très délicate, en raison de leur haute toxicité. Ce sont de plus des poisons pour les catalyseurs d'hydrotraitements

installés pour purifier les coupes d'hydrocarbures issues des distillations atmosphériques et sous vide. Pour ces deux raisons au moins, leur utilisation dans le domaine du raffinage n'est pas souhaitable.

De manière surprenante, il a à présent été trouvé que la mise en œuvre d'un composé soufré spécifique, ayant à la fois une fonction carboxylique et une fonction mercaptan, permet d'inhiber la corrosion par les acides naphthéniques, d'une façon plus efficace que les polysulfures organiques, et sans qu'il soit nécessaire d'introduire en outre des inhibiteurs phosphorés.

L'invention a donc pour objet un procédé de lutte contre la corrosion par les acides naphthéniques des parois métalliques d'une unité de raffinage, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition au courant d'hydrocarbure à traiter par l'unité d'une quantité efficace d'un composé de formule :



dans laquelle :

- B représente un radical hydrocarboné saturé bivalent qui peut être soit acyclique, sous forme linéaire ou ramifiée, soit cyclique, et qui contient de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 ; et

- R représente un atome d'hydrogène, ou un métal alcalin ou alcalino-terreux, ou un groupe ammonium, ou un radical alkyle (linéaire ou ramifié), cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ledit radical contenant de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence 1 à 10, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

Selon une variante préférée, on utilise comme composé de formule (I) l'acide thioglycolique, de formule $\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$, ou l'un de ses esters, de préférence un ester aliphatique.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, on utilise le thioglycolate de 2-ethyl hexyl, le thioglycolate d'isooctyle ou le thioglycolate de méthyle.

La quantité de composé de formule (I) à ajouter au courant d'hydrocarbure à traiter par l'unité de raffinage correspond généralement à une concentration (exprimée en poids équivalent de soufre) dudit composé par rapport au poids du courant d'hydrocarbure, pouvant aller de 10 à 5000 ppm, de préférence de 50 à 500 ppm. On pourra tout en restant dans ce domaine de concentration, fixer une teneur élevée au démarrage du procédé selon l'invention, puis réduire ensuite cette teneur à une dose de maintien.

Le procédé selon l'invention permet avantageusement de traiter des courants d'hydrocarbures, notamment des pétroles bruts, dont le TAN est supérieur à 0,2, et de préférence supérieur à 2.

La température de mise en œuvre du procédé correspond à celle à laquelle se produisent les réactions de corrosion par les acides naphthéniques, et est généralement comprise entre 200 et 450°C, et plus particulièrement entre 250 et 350°C.

5 L'addition du composé de formule (I) dans le courant d'hydrocarbure peut être réalisée soit à l'entrée même de l'unité (simultanément au courant d'hydrocarbure à traiter), pour un traitement global de la corrosion, soit dans la partie de l'unité où a lieu la réaction de corrosion, pour un traitement localisé. Cette addition peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier, assurant un contrôle du débit d'injection et une bonne dispersion de l'additif dans l'hydrocarbure, par exemple au moyen d'une buse ou d'un mélangeur.

10 On entend par parois métalliques de l'unité de raffinage dont la corrosion peut être prévenue par le procédé selon l'invention, toutes les parois susceptibles d'être en contact avec le courant d'hydrocarbure acide à traiter. Il peut donc s'agir aussi bien de la paroi interne proprement dite d'unités telles que les tours de distillation atmosphérique et sous vide, que de la surface des éléments internes à celles-ci comme leurs plateaux ou garnissages, ou encore
15 des éléments périphériques à celles-ci, comme leurs lignes de soutirage et d'entrée, les pompes, fours de préchauffage, ou échangeurs de chaleur, dès lors que ces éléments sont portés à une température locale comprise entre 200 et 450°C.

Comme exemple non limitatif de courant d'hydrocarbure à traiter conformément au procédé selon l'invention, on peut citer le brut pétrolier, le résidu de distillation
20 atmosphérique, les coupes gazole issues des distillations atmosphérique et sous vide, ainsi que le distillat et le résidu sous vide issus de la distillation sous vide.

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif de l'invention et ne sauraient être interprétés dans un but limitatif de sa portée.

25 Dans ces exemples, on met en œuvre un test de corrosion dont les conditions sont données ci-après.

Description du test de corrosion :

Ce test met en œuvre une poudre de fer simulant une surface métallique, et une huile
30 minérale dans laquelle est dissous un mélange d'acides naphthéniques, simulant un courant de brut acide. Les caractéristiques de ces réactifs sont les suivantes :

- huile minérale blanche ayant pour densité 0,838
- poudre de particules de fer sphériques, ayant une granulométrie de -40+70 mesh (soit d'environ 212 à 425 μm)

35 - mélange d'acides naphthéniques ayant de 10 à 18 atomes de carbone, un point d'ébullition compris entre 270 et 324 °C et une masse molaire moyenne de 244 g/mol.

On introduit dans un réacteur en verre de 150 ml, équipé d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant à eau, et muni d'un système d'agitation et de mesure de la température :

- 70 ml (soit 58,8 g) de l'huile minérale,
- 2 g de la poudre de fer,
- 2,8 g du mélange d'acide naphthénique.

Le TAN initial du mélange réactionnel est égal à 10.

Ces réactifs sont maintenus en contact durant 2 heures à une température de 250°C, sous atmosphère d'azote sec pour éviter des réactions d'oxydation.

A la fin de l'essai, la concentration en fer dissous dans le milieu est déterminée par une méthode classique mettant en œuvre une minéralisation d'un échantillon, une reprise du résidu dans de l'eau acidifiée et le dosage par une torche à plasma.

Cette concentration en fer dissous (exprimée en ppm) est directement proportionnelle à la vitesse de la corrosion de la poudre de fer générée par le mélange d'acides naphthéniques présent dans l'huile minérale.

EXEMPLE 1 (Comparatif) : Essai de référence en l'absence d'inhibiteur

Le test précédent est mis en œuvre sans addition de composé de formule (I), avec 2 répétitions.

Les résultats sont indiqués dans le tableau (I) ci-dessous.

Tableau I

	Concentration en fer dissous (ppm)
essai 1	180
essai 2	227
Moyenne	203,5

EXEMPLE 2 : Essais en présence de dérivés de l'acide thioglycolique

On répète l'exemple 1 en ajoutant à l'huile minérale des composés de formule (I) dérivés de l'acide thioglycolique, lors de la charge du réacteur. La teneur de ces dérivés est

calculée de façon à obtenir une concentration correspondante de 500 ppm massique en soufre dans l'huile minérale présente dans le réacteur.

On obtient les résultats rassemblés dans le tableau II suivant.

Dans ce tableau a été également indiqué le taux d'inhibition de la corrosion entraînée par le mélange d'acide naphthénique. Ce taux est exprimé en % et est défini par la formule :

$$\text{inhibition (\%)} = \left(1 - \frac{[\text{Fer}]_{\text{avec inhibiteur}}}{[\text{Fer}]_{\text{sans inhibiteur}}} \right) \times 100$$

dans laquelle [Fer] est la concentration en fer dissous mesurée avec ou sans inhibiteur, la concentration en fer sans inhibiteur étant égale à 203,5 ppm conformément à l'exemple 1.

10

Tableau II

Composé de formule (I)	Concentration en fer dissous (ppm)	Taux d'inhibition (%)
acide thioglycolique (HS-CH ₂ -COOH)	< 0,2	> 99,9
thioglycolate de méthyle	45	78
thioglycolate d'isooctyle	9	96
thioglycolate de 2-éthyl hexyle	11	95

EXEMPLE 3 : Essai en présence de mercaptopropionate de méthyle de formule HS-CH₂-CH₂-COOMe

15

On répète l'exemple 2 en remplaçant les dérivés de l'acide thioglycolique par le mercaptopropionate de méthyle à une teneur correspondant également à 500 ppm de soufre dans le milieu.

On mesure à la fin de l'essai une concentration fer égale à 118 ppm, soit un taux d'inhibition de 42 %.

20

REVENDICATIONS

1. Procédé de lutte contre la corrosion par les acides naphthéniques des parois
5 métalliques d'une unité de raffinage, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition au courant d'hydrocarbure à traiter par l'unité d'une quantité efficace d'un composé de formule :



10 dans laquelle :

- B représente un radical hydrocarboné saturé bivalent qui peut être soit acyclique, sous forme linéaire ou ramifiée, soit cyclique, et qui contient de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 ; et

15 - R représente un atome d'hydrogène, ou un métal alcalin ou alcalino-terreux, ou un groupe ammonium, ou un radical alkyle (linéaire ou ramifié), cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ledit radical contenant de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence 1 à 10, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme
20 composé de formule (I) l'acide thioglycolique ou l'un de ses esters, de préférence un ester aliphatique.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que on utilise le
25 thioglycolate de 2-ethyl hexyl, le thioglycolate d'isooctyle ou le thioglycolate de méthyle.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité de
composé de formule (I) correspond à une concentration, exprimée en poids équivalent de soufre par rapport au poids du courant d'hydrocarbure, allant de 10 à 5000 ppm, de préférence de 50 à 500 ppm.

30 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le courant d'hydrocarbure à traiter a un TAN supérieur à 0,2, et de préférence supérieur à 2.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température comprise entre 200 et 450°C, et plus particulièrement entre 250 et 350°C.

5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le courant d'hydrocarbure à traiter est choisi parmi un brut pétrolier, un résidu de distillation atmosphérique, des coupes gazole issues des distillations atmosphérique et sous vide, ainsi que un distillat et un résidu sous vide issus de la distillation sous vide.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	AM 1964 - PGR/db
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	620820

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

PROCEDE DE LUTTE CONTRE LA CORROSION PAR LES ACIDES NAPHTHENIQUES DANS LES RAFFINERIES

LE(S) DEMANDEUR(S) :

ATOFINA
4-8, Cours Michelet
F-92800 PUTEAUX
FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1	Nom	HUMBLOT
	Prénoms	Francis
	Adresse	Rue
		720, Route de Tus
		Code postal et ville
		6143010 LANNEPLAA
	Société d'appartenance (facultatif)	
2	Nom	
	Prénoms	
	Adresse	Rue
		Code postal et ville
	Société d'appartenance (facultatif)	
3	Nom	
	Prénoms	
	Adresse	Rue
		Code postal et ville
	Société d'appartenance (facultatif)	

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)
DU (DES) DEMANDEUR(S)
OU DU MANDATAIRE
(Nom et qualité du signataire)

Pierre GRANET
Mandataire Européen
4 juillet 2003

PCT/FR2004/001608

